

B
Bh

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Masayasu KOYAMA, et al.

Appln. No.: 09/304,841

Confirmation No.: 1233

Filed: May 5, 1999

Docket No: Q54287

Allowed: July 8, 2004

Group Art Unit: 1772

Examiner: Marc A. Patterson

For: OXYGEN-ABSORBING RESIN COMPOSITION AND PACKAGING CONTAINER,
PACKAGING MATERIAL, CAP OR LINER MATERIAL HAVING OXYGEN
ABSORBABILITY

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

MAIL STOP ISSUE FEE

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 1999-095250

Date: September 14, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 1 9 9 9 年 4 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 平成 1 1 年 特 許 願 第 0 9 5 2 5 0 号
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 1 9 9 9 - 0 9 5 2 5 0]

願 人 堤 陽 太 郎
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 P99045CA-L

【提出日】 平成11年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区西戸部町 2 - 2 0 6

 【氏名】 小暮 正人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県逗子市小坪 1 - 2 - 7

 【氏名】 小山 正泰

【特許出願人】

 【識別番号】 598119290

 【氏名又は名称】 堤 陽太郎

【代理人】

 【識別番号】 100067183

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 郁男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011729

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9813908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素吸収性包装材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材／ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層／ポリオレフィン緩衝層から成る積層体と、アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び／またはポリエステルの積層体と、或いは無機蒸着プラスチックフィルムとを、緩衝層とアルミニウム箔積層体或いは無機蒸着層とが対向する位置関係で接合した積層体から成ることを特徴とする酸素吸収性包装材。

【請求項 2】 ポリオレフィン内面材が 5 乃至 5 0 μ m の厚み、酸素吸収剤層が 1 0 乃至 1 0 0 μ m の厚み、ポリオレフィン緩衝層が 5 乃至 5 0 μ m の厚みを有することを特徴とする請求項 1 に記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 3】 アルミニウム箔が 5 乃至 5 0 μ m の厚み及び延伸されたナイロン及び／またはポリエステルフィルムの層が 5 乃至 5 0 μ m の厚みを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 4】 無機蒸着プラスチックフィルムが 5 乃至 5 0 μ m の厚みを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 5】 ポリオレフィン内面材が二酸化チタンを配合したポリオレフィン組成物からなる請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 6】 酸素吸収剤層がポリオレフィン 1 0 0 重量部当たり 2 乃至 6 0 重量部の鉄系酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 7】 鉄系酸素吸収剤が還元性鉄粉と該還元性鉄粉の表面にコーティングされた酸化促進剤乃至触媒からなり且つ前記酸化促進剤乃至触媒が還元性鉄粉当たり 0. 1 乃至 5. 0 重量%の量で存在することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 8】 酸素吸収剤層のポリオレフィンが実質上非相溶性の複数のポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーのブレンド物から成るマトリックスであり、上記非相溶性ポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーが前記マトリックス中に

不均一分布構造をなして存在することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 9】 上記非相溶性ポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーの一方がプロピレン系重合体であり、他方がエチレン系重合体である請求項 8 に記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 10】 前記ブレンド物がプロピレン系重合体とエチレン系重合体とを 100 : 1 乃至 1 : 1 との重量比で含むブレンド物であることを特徴とする請求項 9 に記載の酸素吸収性包装材。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の包装材からなる容器。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の包装材からなる蓋。

【請求項 13】 前記無機蒸着プラスチックフィルムのベースフィルムがポリエステルからなり、前記緩衝層と該無機蒸着プラスチックフィルムの無機蒸着層との間には延伸ナイロンが設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の酸素吸収性包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素吸収性包装材に関するもので、より詳細には、特定の多層構成を有し、レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも優れた内容物保存性と香味保持性を示す酸素吸収性包装材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来包装容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、軽量性や耐衝撃性、更にはコストの点からプラスチック容器が各種の用途に使用されている。

【0003】

しかしながら、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであるのに対して、プラスチック容器の場合には器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。

【0 0 0 4】

これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層として、エチレンービニルアルコール共重合体等の耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われている。

【0 0 0 5】

容器内の酸素を除去するために、酸素吸収剤の使用も古くから行われており、これを容器壁に適用した例としては、特公昭 6 2 - 1 8 2 4 号公報の発明があり、これによると、酸素透過性を有する樹脂に還元性物質を主剤とする酸素吸収剤を配合して成る層と、酸素ガス遮断性を有する層とを積層して、包装用多層構造物とする。

【0 0 0 6】

酸素吸収剤として、鉄系のものは酸素の吸収速度も吸収容量も大きく、コストの点でも優れたものではあるが、鉄やその化合物が内容物中に溶出すると、その量が微量でも内容物の香味保持性を損なうという問題がある。

【0 0 0 7】

鉄系等の酸素吸収剤の内容物中への溶出を防止するために、鉄系酸素吸収剤を配合した樹脂層の内外面に酸素吸収剤未配合の樹脂層をサンドイッチし、鉄系酸素吸収剤の露出を防止するようにする手段も採用されている（例えば特開平 1 0 - 1 1 4 3 7 1 号公報参照）。

【0 0 0 8】**【発明が解決しようとする課題】**

密封容器内における酸素は、容器の内容物の保存性及び香味保持性に重要な影響をもたらす。

密封容器内のヘッドスペース等に密封初期から存在する酸素は、内容物の香味保持性を低下させる。この傾向は、内容物の保存性向上を目的として、レトルト殺菌する包装食品において特に顕著であり、例えば、缶詰類の蔬菜や蔬菜中では、色素の破壊や香味保持性の低下をもたらすことが知られている。

これを防止するためには、密封包装内に還元性の物質、即ち酸素吸収剤を存在させることが有効であることも知られている。

【0009】

一方、器壁を通して包装内に侵入する酸素も、内容物の保存性を低下させるものであり、これを防止するには、耐酸素透過性を有する材料を積層材中に取り込むことが必要である。

【0010】

既に指摘したとおり、鉄系酸素吸収剤は、酸素吸収能力が大きく、密封初期から存在する酸素も吸収し、器壁を通して包装内に侵入する酸素も吸収するが、この酸素吸収能力は、当然のことながら、レトルト殺菌後一定の保存期間までに限られるという問題がある。

【0011】

加えて、鉄系酸素吸収剤は酸素の吸収、即ち酸化の進行に伴って体積が増大し、この体積膨張に伴って包装内に露出する傾向が増大すると共に、この酸化に伴って鉄分の内容物に対する溶出傾向が増大することも認められる。

鉄分は、人間にとって必須不可欠のミネラル分ではあるが、内容物中に混入した鉄分は、食品類のフレーバーを著しく損なうことも知られている。

この傾向は、密封包装体をレトルト殺菌する用途の場合、特に顕著である。

【0012】

したがって、本発明の目的は、レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも優れた内容物保存性と香味保持性とを示す酸素吸収性包装材、特に包装容器及び密封用蓋を提供するにある。

本発明の他の目的は、レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも包装内酸素による酸化劣敗や鉄分溶出によるフレーバー低下が抑制された酸素吸収性包装材を提供するにある。

【0013】**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材／ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層／ポリオレフィン緩衝層から成る積層体と、（１）アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び／またはポリエステルの積層体と、或いは（２）無機蒸着プラスチックフィルムとを、

緩衝層とアルミニウム箔積層体或いは無機蒸着層とが対向する位置関係で接合した積層体から成ることを特徴とする酸素吸収性包装材が提供される。

本発明において、ポリオレフィン内面材が5乃至50 μ mの厚み、酸素吸収剤層が10乃至100 μ mの厚み、ポリオレフィン緩衝層が5乃至50 μ mの厚みを有することが好ましい。

また、前記(1)の積層体を用いる場合には、アルミニウム箔が5乃至50 μ mの厚み及び延伸されたナイロン及び／またはポリエステルフィルムの各層が5乃至50 μ mの厚みを有するのがよく、前記(2)の場合には、無機蒸着プラスチックフィルムは5乃至50 μ mの厚みを有しているのがよい。

また、酸素吸収性包装材においては、ポリオレフィン内面材としては、任意のポリオレフィンやポリオレフィン組成物が使用されるが、特に、二酸化チタンを配合したポリオレフィン組成物からなることが好ましい。

酸素吸収剤層は、ポリオレフィン100重量部当たり2乃至60重量部の鉄系酸素吸収剤を配合した樹脂組成物からなることが好ましい。

更に、鉄系酸素吸収剤としては、それ自体公知の鉄系酸素吸収剤は全て使用できるが、還元性鉄粉と該還元性鉄粉の表面にコーティングされた酸化促進剤乃至触媒からなるものが好適であり、前記酸化促進剤乃至触媒が還元性鉄粉当たり0.1乃至5.0重量%の量で存在することが好ましい。

更にまた、酸素吸収剤層のポリオレフィンは、単独或いは複数の組合せのポリオレフィンが使用されるが、実質上非相溶性の複数のポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーのブレンド物から成るマトリックスであり、上記非相溶性ポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーが前記マトリックス中に不均一分布構造をなして存在するものが好適である。

この場合、上記非相溶性ポリオレフィン系樹脂乃至エラストマーの一方がプロピレン系重合体であり、他方がエチレン系重合体であることが好ましく、前記ブレンド物がプロピレン系重合体とエチレン系重合体とを100：1乃至1：1との重量比で含むブレンド物であることが好適である。

更にまた、前記無機蒸着プラスチックフィルムのベースフィルムがポリエステルからなる場合には、前記緩衝層と該無機蒸着プラスチックフィルムの無機蒸着

層との間には延伸ナイロンが設けられていることが好ましい。

本発明の包装材は、酸素吸収性の容器として、及び／または酸素吸収性の蓋として有用である。

【0014】

【発明の実施形態】

[包装材の多層構造及び作用]

本発明の酸素吸収性包装材の一例を示す図1において、この酸素吸収性包装材1は、包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材2、ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層3、ポリオレフィン緩衝層4、接着剤層5a、アルミニウム箔6、接着剤層5b、延伸されたナイロン及び／またはポリエステルフィルムの外面層7の積層体から成る。

本発明の酸素吸収性包装材の他の例を示す図2において、この酸素吸収性包装材1は、包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材2、ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層3、ポリオレフィン緩衝層4、接着剤層5a、無機蒸着層8及びプラスチックフィルムの外面層9の積層体から成る。

本発明の酸素吸収性包装材1では、ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物からなる酸素吸収剤層3を、ポリオレフィンの内面材2及びポリオレフィン緩衝層4でサンドイッチした構造を有しており、このポリオレフィン緩衝層4の外側には、延伸されたナイロンまたはポリエステルフィルムの外面層7で保護されたアルミニウム箔6が貼り合わされるか、無機蒸着プラスチックフィルム9が無機蒸着層8を内面側として貼り合わされている。

【0015】

本発明において、酸素吸収剤層3においては、ポリオレフィン連続相10中に鉄系酸素吸収剤が分散粒子相11として存在しており、酸素吸収性能は、当然のことながらこの鉄系酸素吸収剤11による。

この鉄系酸素吸収剤粒子11をポリオレフィン10との組成物の形で用いるのは、酸素吸収剤粒子11を包装材に成形可能にし且つその脱落を防止するためである。

【0 0 1 6】

本発明では、この酸素吸収剤層 3 をポリオレフィン内面材 2、ポリオレフィン緩衝層 4 でサンドイッチする。このサンドイッチ構造により、組成物層 5 の鉄系酸素吸収剤粒子が外面に露出するのが防止され、特に包装材の製造段階から包装初期における鉄露出や鉄移行によるフレーバー低下の原因を抑制するのに有効である。

【0 0 1 7】

本発明では、この酸素吸収剤含有樹脂組成物層 3 及びこれをサンドイッチするポリオレフィン層 2、4 を、ポリオレフィンで構成するのは、ポリオレフィンは酸素透過性が大きく、しかも耐湿性に優れていることによる。即ち、この包装材の構成では、容器内酸素はポリオレフィンを介して鉄系酸素吸収剤に透過移動する一方で、水分と鉄系酸素吸収剤との直接的な接触が遮断されるという利点がある。

かくして、本発明の包装材では、レトルト殺菌時及び保存初期における酸素吸収は、上記の積層構成により、極めて有効に行われる（後述する実施例 1 における本発明品 1 及び 2 と、対照品 1 及び 2 とを比較参照）。

【0 0 1 8】

このポリオレフィン内面材 2 / 酸素吸収剤層 3 / ポリオレフィン緩衝層 4 からなる積層体の外面側に、延伸プラスチック層 7 で保護されたアルミニウム箔 6 または無機蒸着プラスチックフィルム 9 を、緩衝層 4 とアルミニウム箔 7 または無機蒸着層 8 とが対向する位置関係で貼り合わせる。アルミニウム箔 7 や無機蒸着層 8 は、それが完全な状態にあれば、器壁を通しての酸素透過を実質上ゼロに抑制できる。即ち、エチレンビニルアルコール共重合体などのガスバリアー性樹脂では、無視し得ないオーダーで酸素透過が生じるのに対して、アルミニウム箔や無機蒸着層では酸素透過をほぼ完全に抑制することができる（後述する実施例 1 における本発明品 1 及び 2 と、対照品 3 とを比較参照）。

【0 0 1 9】

しかしながら、アルミニウム箔や無機蒸着層は、折り曲げや突き出しに弱く、ピンホールやクラックを発生して、この傷の部分から酸素が透過するようになる

。本発明では、アルミニウム箔の外面に延伸されたナイロンやポリエステルフィルムを被覆し、また、無機蒸着プラスチックフィルムの場合には無機蒸着層を内側、プラスチックフィルムを外側とし、且つアルミニウム箔や無機蒸着プラスチックフィルムと酸素吸収剤層との間にも、ポリオレフィンの緩衝層を設けることにより、アルミニウム箔や無機蒸着層におけるピンホールやクラックの発生を防止するものである。

【0020】

鉄系酸素吸収剤を用いた包装材では、酸素を吸収した後での鉄酸化物生成に伴う体積膨張の影響が大きい。例えば、金属鉄粒子が完全に酸素と反応して、三酸化鉄 (Fe_2O_3) となると、鉄の密度が 7.86 g/cm^3 、三酸化鉄の密度が 5.1 g/cm^3 であるとして、体積が約 1.6 倍となるように膨張する。

従って、酸素吸収剤含有樹脂層の内面側にポリオレフィン内面材を設けて、鉄酸化物粒子が内面側に露出するのを防止することが、鉄分溶出に伴う内容物のフレーバー低下を防止する上で重要であり、酸素吸収剤含有樹脂層の外側面にポリオレフィンの緩衝層を設けて、アルミニウム箔や無機蒸着プラスチックへの鉄酸化物粒子の突き出しを防止することが、酸素透過を防止する上で重要となるのである。

【0021】

ポリオレフィン内面材に二酸化チタンを配合すると、鉄系酸素吸収剤による着色を隠蔽する上で有効であると共に、酸素吸収により生成する酸化鉄粒子の内面側への突き出しを防止する上でも有効である。

【0022】

また、酸素吸収剤を分散させる熱可塑性樹脂を、実質上非相溶性の複数の熱可塑性樹脂乃至エラストマーのブレンド物から形成させ、しかも非相溶性熱可塑性樹脂乃至エラストマーがマトリックス中で不均一分布構造、特に多層分布構造を形成するようにすることも、鉄酸化物粒子の内面側或いは外面側への突き出しを防止するのに有効である。即ち、実質上非相溶の複数の熱可塑性樹脂のブレンド物は、これを熔融成形したとき、各成分が層状に分布し、各層が厚さ方向に重な

り、各層が面方向に延びている多層分布構造をとる。このマトリックス構造では、酸素吸収剤の酸化反応生成物から成る粒子の体積膨張が生じたとき、不均一分布構造、特に多層分布構造の界面での剥離と界面間での微小空間（隙間）の発生とを生じ、酸素吸収剤の酸化反応生成物から成る粒子の体積膨張がこの微小空間によって吸収されることになり、樹脂被覆層の破壊が完全に防止されることになる。

上記非相溶性熱可塑性樹脂乃至エラストマーの一方、特に主体となる成分がプロピレン系重合体であり、他方（少量成分）がエチレン系重合体であることが好ましい。この組み合わせは、汎用の樹脂であり、また樹脂の成形性や機械的性質等に悪影響を与えることなしに、相分離性に優れた組み合わせを与える。また、この組み合わせでは、プロピレン系重合体に比して、エチレン系重合体が低融点であるため、微細な不均一分布構造の形成が可能であるという利点も与える。

【0023】

鉄系酸素吸収剤としては、還元性鉄粉粒子の表面に酸化促進剤乃至触媒の層が固着コーティングされたものを用いるのがよい。この酸素吸収剤では、鉄粉粒子の表面に促進剤乃至触媒が安定に存在するので、酸化促進剤乃至触媒によって吸収された水分は直ちに還元性鉄粉を活性化し、鉄の酸化反応による酸素の吸収が進行し、酸素吸収速度が高いレベルに保持されるものである。また、酸化促進剤乃至触媒によって吸収される水分も水和酸化物等の生成に有効に利用され、水分による膨れの発生やクラックの発生も有効に抑制されるのである。

【0024】

[鉄系酸素吸収剤]

本発明に用いる酸素吸収剤としては、従来この種の用途に使用されている鉄系酸素吸収剤は全て使用できるが、例えば還元性鉄、鉄低位酸化物、例えば酸化第一鉄、四三酸化鉄、更に還元性鉄化合物、例えば炭化鉄、ケイ素鉄、鉄カルボニル、水酸化鉄などの一種又は組合せたものを主成分としたものが挙げられ、これらは必要に応じてアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第三リン酸塩、第二リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物等と組合せて使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明に用いる鉄系酸素吸収剤粒子は、還元性鉄粉と上記酸化促進剤乃至触媒がブレンドされたものでもよいが、還元性鉄粉のコア粒子と、これにコーティングされた酸化促進剤乃至触媒の層とからなるのがより好ましい。また、酸化促進剤乃至触媒が還元性鉄粉当たり 0. 1 乃至 5. 0 重量%の量で存在するのがよい。

【 0 0 2 6 】

還元性鉄粉は、一般に、鉄鉱石や鉄鋼の製造工程で得られる酸化鉄（例えばミルスケール）をコークスで還元し、できた海綿鉄を粉砕後、水素ガスや分解アンモニアガス中で仕上げ還元を行ったり、酸洗工程で得られる塩化鉄水溶液から鉄を電解析出させ、粉砕後、仕上げ還元をすることによって得られる。即ち、鉄鋼の製造工程で製品の表面に生成する鉄錆等の鉄酸化物は比較的純粋なものであり、これを酸洗して得られる塩化鉄もまた純粋なものである。酸化鉄の還元焼成は、一般に 6 0 0 乃至 1 2 0 0 ℃程度の温度で行う。

【 0 0 2 7 】

還元性鉄の製造は、上記酸洗鉄からの還元焼成に限定されず、用いる原料の鉄が純粋であれば、熔融鉄の非酸化雰囲気中への噴霧や、純粋な金属鉄の粉砕、或いはカルボニル鉄の水蒸気熱分解によっても製造することができる。

【 0 0 2 8 】

還元性鉄粉は、樹脂の劣化を防止し、フレーバー保持性を向上させるという見地からは、鉄に対する銅の含有量が 1 5 0 ppm 以下及び硫黄の含有量が 5 0 0 ppm 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

還元性鉄粉と共存させる酸化促進剤乃至触媒としては、水溶性乃至潮解性無機電解質を挙げることができる。その具体例として、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アンモニウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、リン酸水素二ナトリウム、二リン酸ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム等の無機塩類等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

これらの内でも、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物、ヨウ化物、特に塩化ナトリウム、塩化カルシウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムが好適である。これらに加えて、塩化マンガン (MnCl_2) 等のマンガン塩を組合せて使用することも、酸化促進による酸素吸収に有効である。

【 0 0 3 1 】

酸化促進剤としては、水溶性の有機化合物も有効であり、この例として、グルコース、果糖、ショトウ、ゼラチン、変性カゼイン、変性デンプン、トラガントゴム、ポリビニールアルコール、CMC、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム等の有機化合物等が挙げられる。これらの有機系の酸化促進剤乃至触媒は、酸素吸収剤粒子の形で熱可塑性樹脂に配合しても、或いは酸素吸収剤粒子とは別に樹脂に配合してもよい。勿論、複数の酸化促進剤乃至触媒を組み合わせで使用できることはいうまでもない。

【 0 0 3 2 】

還元性鉄粉と酸化促進剤乃至触媒とは、既に詳述した量比で組み合わせる。還元性鉄粉の表面への酸化促進剤乃至触媒をコーティングする場合には、還元性鉄粉と酸化促進剤乃至触媒の粉末とを固相乾式でミリングすることにより行われる。この乾式ミリングの終点は、酸化促進剤乃至触媒の遊離の固体粒子が、電子顕微鏡的に確認できなくなることにより知ることができる。乾式ミリングには、振動ミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いることができる。乾式ミリング後得られる酸素吸収剤粒子は、一般に必要なでないが、篩い分け、風力分級等の操作で、遊離の酸化促進剤乃至触媒の微粉末を分離除去するようにしてもよい。

【 0 0 3 3 】

鉄系酸素吸収剤は、レーザー散乱法で測定して 1 0 乃至 5 0 ミクロンのメザン粒子径を有し、そのアスペクト比 (短径/長径) は 0. 7 5 以下のものが 5 0 % 以上を占めるような紡錘乃至扁平状粒子であるのがよい。また、BET 比表面積が $0. 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、見掛け密度が $2. 2 \text{ g} / \text{cc}$ 以下であるものが好ましい。

【0034】**[酸素吸収剤層]**

本発明に用いる酸素吸収剤層は、上記鉄系酸素吸収剤をポリオレフィンに分散させたものからなる。

ポリオレフィン100重量部当たり鉄系酸素吸収剤を2乃至60重量部分散させるのがよく、鉄系酸素吸収剤の量が上記範囲を下回ると酸素吸収能力が不十分となり、一方、鉄系酸素吸収剤の量が上記範囲を上回ると配合組成物の成形性が低下したり、或いは酸素吸収後の体積膨張に伴う前述したトラブルが発生しやすくなる。

【0035】

ポリオレフィンとしては、例えば低一、中一或いは高一密度のポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、線状低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブテンー1、ポリ4ーメチルー1ーペンテン、エチレンーブテンー1共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーブテンー1共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレンーアクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。これらは単独でも、或いは2種以上のブレンド物の形で使用することができる。

【0036】

レトルト殺菌に対する耐熱性の点からは、結晶性のプロピレン系重合体が適当であり、ホモポリプロピレンや、結晶性であるという条件下に、プロピレンを主体とするランダム共重合体やブロック共重合体を使用される。

用いるプロピレン系重合体は、0.8乃至12g/10minのメルトフローレート（JIS K6758）を有していることが好ましい。

【0037】

本発明の好適な態様では、プロピレン系重合体とエチレン系重合体とを、重量比で、100：1乃至1：1、特に50：1乃至3：2の範囲で混合して用いる。

【0038】

酸素吸収剤含有樹脂層の厚みは、1 0 乃至 1 0 0 μ m、特に 1 5 乃至 6 0 μ m の範囲にあるのがよい。この厚みが上記範囲を下回ると酸素吸収能力が不足する傾向があり、一方厚みが上記範囲を上回ると成形性が悪くなると共に、包装材としての可撓性、柔軟性が低下する傾向がある。

【0 0 3 9】

[ポリオレフィン内面材]

ポリオレフィン内面材としては、酸素吸収剤層に関して述べたポリオレフィンが使用される。内面材と酸素吸収剤層との層間接着性の点では、内面材のポリオレフィンと酸素吸収剤層のポリオレフィンとは同種のものであることが望ましい。

ポリオレフィン内面材には、酸素吸収剤による着色を隠蔽する目的で、白色顔料、特に二酸化チタンを配合することが望ましい。二酸化チタンの配合量は特に制限されないが、ポリオレフィン 1 0 0 重量部当たり 5 乃至 2 5 重量部の範囲が適当である。

【0 0 4 0】

ポリオレフィン内面材の厚みは、5 乃至 5 0 μ m、特に 1 0 乃至 3 0 μ m の範囲にあるのがよい。この厚みが上記範囲を下回ると酸化で生成する鉄酸化物粒子が突き出してフレーバーが低下する傾向があり、一方厚みが上記範囲を上回ると酸素吸収性が低下する傾向がある。

【0 0 4 1】

[ポリオレフィン緩衝層]

ポリオレフィン緩衝層としては、酸素吸収剤層に関して述べたポリオレフィンが使用される。緩衝層と酸素吸収剤層との層間接着性の点では、緩衝層のポリオレフィンと酸素吸収剤層のポリオレフィンとは同種のものであることが望ましい。

【0 0 4 2】

ポリオレフィン緩衝層の厚みは、5 乃至 5 0 μ m、特に 1 0 乃至 3 0 μ m の範囲にあるのがよい。この厚みが上記範囲を下回ると酸化で生成した鉄酸化物粒子のアルミニウム箔等への突き出しを生じて、酸素遮断性が低下する傾向があり、

一方厚みが上記範囲を上回ると成形性が悪くなると共に、包装材としての可撓性、柔軟性が低下する傾向がある。

【0 0 4 3】

[アルミニウム箔]

アルミニウム箔としては、この種の包装に使用されているアルミニウム箔は全て使用でき、例えば、純アルミニウムやアルミニウムと他の合金用金属、特にマグネシウム、マンガン等の少量を含むアルミニウム合金が使用される。このアルミニウム箔は、一般に軟質、硬質或いは半硬質と呼ばれるものの何れであってもよい。

アルミニウム箔の厚みは、5 乃至 5 0 μ m、特に 7 乃至 2 0 μ m の範囲にあるのがよい。この厚みが上記範囲を下回ると酸素遮断性が不足する傾向があり、一方厚みが上記範囲を上回ると、包装材としての可撓性、柔軟性が低下する傾向がある。

【0 0 4 4】

[延伸フィルム層]

アルミニウム箔の保護に用いるナイロンフィルム (N y) としては、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6 / 6, 6 共重合体、ナイロン 1 0、ナイロン 1 2、或いはこれのブレンド等が挙げられる。

一方、ポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリエチレンナフタレート (P E N) 或いはこれらのブレンドなどが挙げられる。

これらのフィルム少なくとも 1 軸方向に延伸されていることが好ましく、二軸延伸されているものが最もよい。

延伸フィルムは、アルミニウム箔 (A l) の外面側に設けられていることは必要であるが、アルミニウム箔の内面側にも設けられていてもよい。

積層構成の適当な例は、A l / P E T、A l / N y、A l / N y / P E T、N y / A l / P E T などである。

延伸フィルム層の厚みは、5 乃至 5 0 μ m、特に 1 0 乃至 2 5 μ m の範囲にあるのがよい。この厚みが上記範囲を下回るとアルミニウム箔に対する保護効果が

不十分であり、一方厚みが上記範囲を上回ると、包装材としての可撓性、柔軟性が低下する傾向があると共に、コスト的にも不利となる。

【0 0 4 5】

[無機蒸着プラスチックフィルム]

本発明では、アルミニウム箔と延伸フィルムとの組合せに代えて、無機蒸着プラスチックフィルムを用いることもできる。

無機蒸着プラスチックフィルムは、プラスチックフィルム基体の表面に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などで、無機物、即ちシリコンオキサイド、アルミナなどのセラミックを蒸着させたもので、蒸着層の厚みは、5 0 乃至 1 0 0 0 オングストロームと薄い、酸素などに対して優れた遮断性を示すものである。

プラスチックフィルム基体としては、前述した延伸ナイロンフィルム、延伸ポリエステルフィルムなどが適当であるが、他に延伸ポリプロピレンフィルムも使用可能である。

無機蒸着プラスチックフィルムの厚みは 5 乃至 5 0 μ m、特に 1 0 乃至 3 0 μ m の範囲にあるのが取り扱いの点で有利である。

【0 0 4 6】

[積層体]

本発明で包装材に用いる積層体は、ポリオレフィン内面材／ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層／ポリオレフィン緩衝層から成る予備積層体を先ず製造し、この積層体と、(1) アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び／またはポリエステルの積層体と、或いは(2) 無機蒸着プラスチックフィルムとを、緩衝層とアルミニウム箔積層体或いは無機蒸着層とが対向する位置関係で接合することにより、製造される。

また、無機蒸着プラスチックフィルムのプラスチックフィルム基体(ベースフィルム)がポリエステルからなる場合には、緩衝層と無機蒸着プラスチックフィルムの無機蒸着層との間には延伸ナイロンが設けられていることが、特に耐ピンホール性を向上させる上で好ましい。

【0 0 4 7】

上記予備積層体は、共押出により製造することが好ましく、樹脂の種類に応じた数の押出機を用い、対応する樹脂を多層多重ダイの中で重ねて押し出す。製膜には、インフレーション製膜法やTダイ製膜法を用いることができ、前者の場合にはリングダイ、また後者の場合にはフラットダイを用いて製膜する。

製膜に際して、多層フィルムを延伸できることは、いうまでもない。

3層フィルムの厚みは、30乃至300 μm の範囲にあるのがよい。

【0048】

アルミニウム箔と延伸フィルムとの組合せを用いる場合、アルミニウム箔と延伸フィルムとを予め接着剤で貼り合わせ、これを予備成形体と接着剤を用いて貼り合わせることもできるし、また予備積層体にアルミニウム箔及び延伸フィルムの順に順次貼り合わせることもできる。

【0049】

無機蒸着プラスチックフィルムを用いる場合、この無機蒸着フィルムと前記予備積層体とを接着剤で貼り合わせればよい。

【0050】

接着積層には、所謂ドライラミネーションを用いることができ、この目的にイソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂を用いることができる。

勿論、熱可塑性樹脂からなる接着剤を用いることもでき、例えば、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル ($-\text{C}-$) 基

$$\parallel$$

$$\text{O}$$

を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイクイバレント (meq) / 100 g 樹脂、特に10乃至500 meq / 100 g 樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性接着剤樹脂の適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等の1種又は2種以

上の組合せである。

【0051】

積層体は、押出コート法によっても製造することができる。即ち、(1) アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び／またはポリエステルの積層体と、或いは(2) 無機蒸着プラスチックフィルム上に、前述した予備積層体を溶融押出し、最終積層体とすることもできる。この押出コートに際して、接着性を高めるために、ウレタン系、チタネート系等のアンカー剤を施しておくことができる。

【0052】

[用途]

本発明の包装材は、柔軟包装材として、各種包装袋などの容器や可撓性蓋材の用途に用いることができる。包装袋の形態としては、三方或いは四方シールの通常のパウチ類、ガセット付パウチ類、スタンディングパウチ類、ピロー包装袋などが挙げられるが、この例に限定されない。また、蓋材としては、カップ、トレイ等の容器に対するシール蓋として用いることができる。

【0053】

本発明の包装材は、香味保持及び色相保持が重要となる食品類の密封保存に有用であり、例えばトマトをベースとした食品類、スープ、シチュー、カレー等の加工食品類、コーヒー、茶等の嗜好飲料、フルーツ、ジュース等の果物、果汁製品、サラミソーセージ、ハムといった肉製品、ツナ油漬け、蒲焼き、蒲鉾といった水産物、またEPA、DHAのような機能成分を含んだ食品類の保存に有用である。

更に、酸化劣化や微生物による汚染を受けやすい医薬品、化粧品、例えば、アミノ酸製剤、脂肪乳剤、塩酸ドパミン配合循環不全改善剤、各種ビタミン配合パック剤等の保存にも効果的である。

本酸素吸収包装材を含んだ容器に、内容物を詰める際には、窒素等不活性ガスを用いたガス置換包装技術を併用することによって、より一層の効果を得ることもできる。

【0054】

【実施例】

本発明を次の例で更に説明する。

【0055】

実施例 1

メルトインデックス (MI, 230℃, 10min) が 2.5 のポリプロピレン樹脂 (PP) に、平均粒径 20 μ m の鉄系酸素吸収剤を樹脂 100 重量部に対して 10 部の割合で配合した酸素吸収性樹脂組成物 (PO) を中間層とし、その両側の層を同様の PP とした 3 層構成のフィルムをインフレーション法によって作成した。この時、一方の PP 層には酸化チタン顔料を配合し白色とした。層構成は白色 PP 層 / PO 層 / PP 層 = 20 / 25 / 20 (μ m) であった。この層の PP 層側に接着剤を用いて 7 μ m のアルミ箔と更に 12 μ m のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを積層し、白色 PP / PO / PP / 接着剤 / Al / 接着剤 / PET となる酸素吸収性積層フィルムを作成した (本発明品 1)。また、アルミニウム箔 / 接着剤 / PET フィルムの代わりに酸化アルミニウム蒸着 PET フィルムを用いたものをも作成した (本発明品 2)。

対照品として PO 層がないほかは同様の構成の積層フィルム (対照品 1, 2)、本発明品のアルミニウム箔の代わりに有機バリアーフィルムであるエチレンビニルアルコール共重合体 (エバル樹脂、クラレ) を用いたものを作成した (対照品 3)。これらのフィルムを用いて、150×170mm の 3 方をシールした袋を作成した。この袋中に蒸留水 200ml を入れ、更に袋内空間 (ヘッドスペース) が 15ml になるように調整して密封した。120℃、30 分間のレトルト処理後、30℃-80% で保存し一定期間毎に袋内の酸素濃度を測定した。測定結果を表 1 に示した。

【0056】

表 1 結 果
袋内酸素濃度 (%)

	レトルト 直後	14 日	30 日	60 日	180 日
本発明品 1	6.5	0.3	0.1	0.1	0.1

本発明品 2	7. 0	0. 5	0. 2	0. 1	0. 1
対 照 品 1	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8
対 照 品 2	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8	2 0. 8
対 照 品 3	7. 2	0. 9	0. 3	0. 1	1. 2

P O 層の無い対照品 1 , 2 は袋内の酸素濃度は変化しなかった。対照品 3 は袋内の酸素濃度は減少するものの、長時間の保存では、酸素濃度の増加が見られた。

【 0 0 5 7 】

実施例 2

実施例 1 の本発明品 1 と同様の袋に下記処方のサルサソース、ビーフカレー、コーヒーを 1 8 0 g 充填し、ヒートシールにより密封した。袋内の残存空気量は約 1 5 c c となるようにした。1 2 0 ℃ - 3 0 分間の殺菌処理後、3 0 ℃、8 0 % の環境で保存した。保存 2 週間後、1 ヶ月後に官能テストを行った。パネル数 1 0 名、5 点満点で評価した。評価結果を表 2 に示した。比較品として、実施例 1 中の対照品 1 と同一構成の袋を用いて同様のテストを行った。

【 0 0 5 8 】

表 2 官能テスト結果

	2 週 間		1 ケ 月	
	本発明品 1 , 対照品 1		本発明品 1 , 対照品 1	
サルサソース	4. 6	4. 0	4. 5	3. 2
ビーフカレー	4. 8	4. 1	4. 6	3. 5
コーヒー	4. 1	3. 8	3. 8	3. 0

全てのテストにおいて本発明品は優れた保存性能を示した。

【 0 0 5 9 】

< 内容品調製方法 >

1 サルサソース

とうがらし、トマト、玉ネギをみじん切りにし、塩とレモン汁、ニンニクを適量加えて作成した。

2 コーヒー

中挽きにしたブルーマウンテン 7 2 g に対して、沸騰ミネラルウォーターを注ぎ、1 分間の蒸らしを行ったのち、1 . 3 l を注ぎコーヒー液を抽出した。

3 ビーフカレー

焙焼後冷凍した中肉（1 . 5 c m 角）を解凍し、再加熱した。所定の大きさに切断して冷凍したジャガイモ、ニンジン解凍後湯通しした。切断、焙焼、冷凍した玉ネギを解凍し、再度加熱した。牛肉 1 0 0 g に対し、ジャガイモ 7 5、ニンジン 5 0、玉ネギ 5 0、カレールー 6 0 0 の割合で混合してカレーを調整した。

【 0 0 6 0 】

実施例 3

実施例 1 の本発明品 1 と対照品 1 をパインアップルシラップ漬が入ったフレンジ付きスチール箔ラミネートカップ（ハイレトフレックス、東洋製缶）のヒートシーラブル基材とした。密封は、窒素ガス雰囲気下で行い、容器内の空間（ヘッドスペース）は 2 0 c c であった。9 0 ℃、2 0 分間の湯殺菌を行い、その後 3 0 ℃にて保存した。一定期間保存後にパイナップルの色を測定した。測定はスガ試験機製カラーマシン I 型で行い、色相（H）を求めた。本発明品は初期とほとんど変わらなかったが、対照品は色相の変化が見られた。

【 0 0 6 1 】

表 3 色 相

	色 相 （H）		
	1 ケ月	2 ケ月	3 ケ月
本発明品 1	1 0 0 . 5	1 0 0	1 0 0
対 照 品 1	9 7 . 5	9 6	9 5

【 0 0 6 2 】

実施例 4

実施例 1 の本発明品 1 と同一構成であるが、中間層の酸素吸収剤の配合量を 70% にしたものを対照品 4 として作成した。本発明品 1 と対照品 4 を 3 方シールした袋とし、水 180 ml を充填した後、120℃、30 分間のレトルト処理を行った。30℃、80% で 1 ヶ月間保存した後の、包材外観と包材のラミネート強度を測定した。本発明品は包材表面も平滑であり対照品に較べて優れていた。又、ラミネート強度も本発明品 1.0 kg/cm² であるのに対し、対照品は 0.2 kg/cm² であった。

【0063】

実施例 5

実施例 1 の本発明品 1 と同一組成、構成の袋であるが、酸素吸収性中間層の樹脂組成を、MI 1.2 のポリプロピレン系樹脂と MI 1.0 の低密度ポリエチレン (LDPE) の 7:3 のブレンドしたものを作成した (本発明品 3)。この袋に水 180 ml を入れ、50℃ で 6 カ月間保存した。

6 ヶ月保存後、水中の鉄量を原子吸光法で測定した。本発明品 3 中には鉄溶出はなかった。本発明品 3 は容器の堅牢性において優れている。

【0064】

実施例 6

実施例 1 の本発明品 1 と同様の組成、構成であるが、酸素吸収性中間層中の鉄系酸素吸収剤が鉄粒子表面に塩化ナトリウムを付着させたものである袋を作成した (本発明品 4)。この袋に水 180 ml を入れ、実施例 4 と同一のテストを行った。本発明品 4 である袋中に鉄分は検出されなかった。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材/ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層/ポリオレフィン緩衝層から成る積層体と、(1) アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び/またはポリエステルの積層体と、或いは (2) 無機蒸着プラスチックフィルムとを、緩衝層とアルミニウム箔積層体或いは無機蒸着層とが対向する位置関係で接合し

た積層体を包装材として用いることにより、レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも優れた内容物保存性と香味保持性を示す酸素吸収性包装材が提供される。

本発明の包装材は、レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも包装内酸素による酸化劣敗や鉄分溶出によるフレーバー低下が抑制されるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

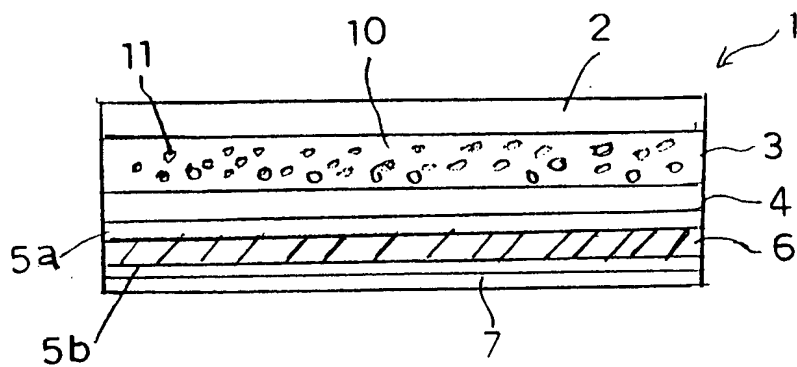
本発明の包装材に用いる積層体の断面構造の一例を示す断面図である。

【図 2】

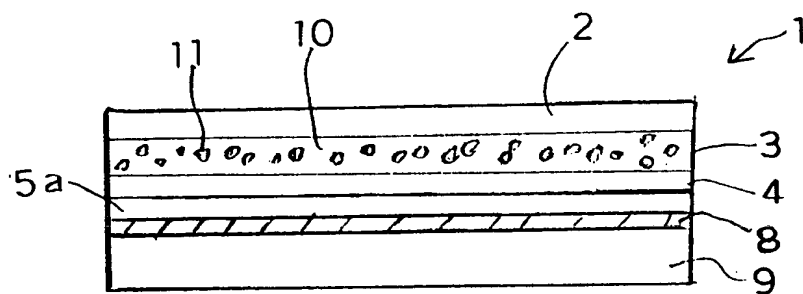
本発明の包装材に用いる積層体の断面構造の他の例を示す断面図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レトルト殺菌後の長期にわたる保存でも優れた内容物保存性と香味保持性とを示す酸素吸収性包装材、特に包装容器及び密封用蓋を提供するにある。

【解決手段】 包装内部から包装外部に向けて、ポリオレフィン内面材／ポリオレフィンと鉄系酸素吸収剤との組成物から成る酸素吸収剤層／ポリオレフィン緩衝層から成る積層体と、アルミニウム箔及び延伸ナイロン及び／またはポリエステル積層体と、或いは無機蒸着プラスチックフィルムとを、緩衝層とアルミニウム箔積層体或いは無機蒸着層とが対向する位置関係で接合した積層体から成ることを特徴とする酸素吸収性包装材。

【選択図】 なし

特願平 1 1 - 0 9 5 2 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 8 1 1 9 2 9 0]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 9 月 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市栄区笠間町 2 8 5
氏 名	堤 陽太郎